

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-279539

(43)Date of publication of application : 26.10.1993

(51)Int.Cl.

C08L 33/12
C08L 51/00
// (C08L 33/12
C08L 77:00)

(21)Application number : 04-246404

(71)Applicant : ROEHM GMBH

(22)Date of filing : 16.09.1992

(72)Inventor : BUECHSE JOACHIM
QUIS PETER DR
STEINMETZ SUSANNE

(30)Priority

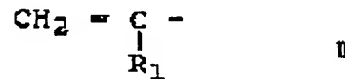
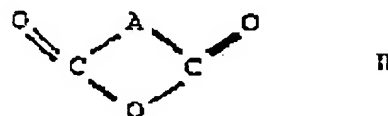
Priority number : 91 4130834 Priority date : 17.09.1991 Priority country : DE

(54) PLASTISOL SYSTEM HAVING IMPROVED ADHESION TO ELECTROPHORETIC THIN PLATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the adhesion to an electrophoretic thin plate by incorporating a carboxyl-containing monomer or copolymer CP as a gelling material and an organic plasticizer in a plastisol.

CONSTITUTION: There is provided a plastisol system containing a gelling material being a copolymer CP having a glass transition temperature Tg of about 35° C, a degree of polymerization of above 400 and a mean particle size of 0.05-500 µm and formed from methyl methacrylate and at least one carboxyl-containing monomer represented by formula I and/or anhydride of formula II, in combination with a polyamide resin, an organic plasticizer compatible with the copolymer and optionally an inert filler and other common additives. In the formulas, R is a group represented by formula III (R1 is H or methyl) or the like; and A is of 2-12C and is a hydrocarbon group having at least one double bond in the position α to the carboxyl group.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

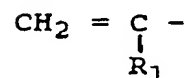
2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

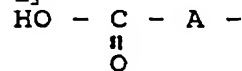
CLAIMS

[Claim(s)]

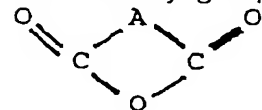
[Claim 1] In a plastisol system which has adhesion force improved to electrophoresis sheet metal on the basis of poly alkyl (METO) acrylate, it has glass temperature Tg exceeding 35 degrees C as a gelable material, and has polymerization degree and average grain size of 0.05-500 micrometers exceeding 400, and they are methyl methacrylate and formula I:R-COOH. The inside of I[type and R are a radical. : [Formula 1]



They are whether it means (however, R1 expresses hydrogen or methyl) and a radical. : [Formula 2]



(-- however, the double bond which A has 2-12 carbon atoms, and is in an alpha position to a carboxyl group -- even if few, the hydrocarbon group which has one is expressed --) -- at least one carboxyl group content monomer shown by] to express, and/or formula IA: [Formula 3]



The copolymer CP which comes out and is formed from 0.1 - 10 % of the weight (as opposed to all monomers) of anhydrides shown in 2.5 - 10 % of the weight [of one or more polyamide resin PAA] combination Depending on the case, to the copolymer CP100 weight section, together with a copolymer, and the organic plasticizer W100 of compatibility - the 1000 weight sections to the inactive bulking agent 700 weight section And the plastisol system which has the adhesion force improved to the electrophoresis sheet metal characterized by containing the additive of other daily use by the case.

[Claim 2] A plastisol system according to claim 1 chosen from a group which a monomer of a formula I becomes from an acrylic acid, a methacrylic acid, and an itaconic acid.

[Claim 3] A copolymer CP is a formula II further in addition to a monomer of methyl methacrylate and formulas I or IA. : [Formula 4]



R1' expresses hydrogen or methyl among [type. R2' 1-12 carbon atoms, The alkyl group or cycloalkyl radical which has 1-8 pieces especially is expressed. However, it is the plastisol

system according to claim 1 or 2 which contains the monomer which these may not be chains-like, may be chains-like, however is shown by] to which R1' and R2' should not express methyl simultaneously in 2 - 50% of the weight (as opposed to all the polymers CP) of a content.
[Claim 4] A plastisol system given [to claims 1-3] in any 1 term in which a copolymer CP is formed as a heart-husks-polymer.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the plastisol system (the so-called PMMA-plastisol) on the basis of the poly alkyl methacrylate which has the adhesion force improved especially to electrophoresis sheet metal.

[0002]

[Description of the Prior Art] It is long and the coat and coat which consist of a polyvinyl chloride (PVC) have played the role which depended and excelled at the many-sided applicability and the property of the good activity in the commercial scene. the PVC powder in a plasticizer, and the dispersion liquid of the so-called plastisol (mostly -- a stabilizing agent and a case -- the bottom of addition of a pigment), On a large scale, it is used for the charge of foam, adhesives, etc. for finishing of textiles and a leather article for the coat especially in heat dip coating (for example, a metaled corrosion prevention sake) (Hanser Verlag 1986 reference after Sarvetnik, Plastisols and Organosols, Van Nostrand, New York, 1972; W.Becker and 2/2 D.Braun Kunststoff-Handbuch (new edition), and 1077 page). As the adhesion assistant from the publication of the West Germany country patent application disclosure No. 2654871 description, A) Have the high content of the fatty acid by which the polymerization was carried out, and the fatty acid (X) by which high polymerization was carried out. It is manufactured from the excessive amount of the fatty-acid mixture by which the polymerization was carried out, and B polyalkylene polyamine. The condensation product which has a part for imidazoline ** (Y) is added at 0.5 - 5% of the weight of a rate to a plastisol compound. And although it is 40+Z (Z is the difference of the small numeric value to 40 in this case) at least since the value of another component is achievement of a clear effect when it bakes at the temperature of 90 degrees C or less, however one of the values of X or Y is less than 40% of limit However, the coat for the material on the basis of the PVC-plastisol characterized by being 40+2Z advantageously and the manufacturing method of an adhesion compound are well-known.

[0003] The West Germany country patent application disclosure No. 2642514 description has indicated other modes of the method by the West Germany country patent application disclosure No. 2654871 description. According to it, to the polyvinyl chloride compound, it is used in 0.1 - 4.0% of the weight of an amount, and C epoxy resin is additionally used 20 to 80% of the weight to the mixture of A, B, and C with that the enamine which has the Schiff base which has an azomethine radical per [0.1-1.4] 100g of A compounds as an adhesion assistant, and/or an enamine radical per [0.1-1.4] 100g of B compounds is independent, or mixture.

[0004] At an early stage, the inclination for PVC to be replaced with other materials was conspicuous. However, an acceptance colander was not actually obtained for remarkable deterioration of common quality to a PVC product in spite of all this kind of efforts.

[0005] In some fields, for example, a metaled coat, the plastisol on the basis of Pori (METO) acrylate was able to achieve success, and was able to establish itself on firm ground (refer to the so-called PAMA plastisol, the West Germany country patent No. 2543542, a 3139090 description or U.S. Pat. No. 4558084, the West Germany country patent No. 2722752, and a 2454235 description). The plastisol on the basis of the copolymer which becomes a U.S. Pat. No.

4558084 description from methyl methacrylate, an itaconic acid, or an itaconic-acid anhydride is indicated, and sufficient adhesion force on the surface of metal pretreated in electrophoresis is proved.

[0006] At an early stage, the pars-basilaris-ossis-occipitalis coat on the basis of the PAMA plastisol for which the pure polymethylmethacrylate (PMMA) which is used for a part as an emulsion-polymerization object or a fog-like polymer, and is used for a part as a suspension-polymerization object is used was advocated (the West Germany country patent No. 3903669 description).

[0007] Especially adhesion force of the PVC plastisol after the gelation to the iron sheet metal covered in electrophoresis, It is remarkably improvable by using polyamide resin (poly amino amide) as an adhesion assistant for a long time so that it may be well-known (the West Germany country patent application disclosure No. 2512366). 2654871, a 2642514 description, Ullmann's Encyclopaedie der Techn.Chemie, The 4th edition, 12 volumes, 552-555, and Chemie 1976, D.E.Floyd, Polyamide Resins, Reinhold, New York; Vieweg-Krekeler, Kunststoff-Handbuch VI volume, Polyamide 387-392, Hanser1966 reference. This invention must be essential in order to understand the phenomenon in which the adhesion force which may be measured to glossy iron sheet metal does not arise. therefore, the time of the antecedent basis of an adhesion force improvement being the reaction (the HCl separation in this case being well-known) of PVC on the other hand -- on the other hand -- coming out -- it asks in the case of a reaction with the polar radical of an electrophoresis under coat. Also in the case of a PAMA-plastisol, especially the problem of the adhesion force on the front face of metallicity is produced.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, the technical problem that the adhesion force of this kind of plastisol was improved was imposed. It was expected only within limits to which surely simultaneous behavior has already been remarkably restricted to PVC, and the structure of PAMA and so important the difference about reactivity on the other hand in one aspect. Therefore, when an adhesion auxiliary operation of polyamide resin **** to a special interaction with PVC, the hope to the effect which ****s in PAMA is never obtained from this. In the case of the polymer powder used for a PAMA plastisol by the conventional method, it became clear that the adhesion improvement to electrophoresis sheet metal was not attained at all by the activity of the poly amino amide which turned out for an experimental trial to be remarkable in the case of PVC, and to be actually effective for it.

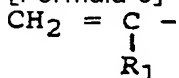
[0009]

[Means for Solving the Problem] When a Pori (METO) acrylate component of a plastisol is organic-functions-ized by carboxyl group at a surprising thing, adhesion force to a surface of metal pretreated in electrophoresis by plastisol on the basis of PAMA which has polyamide resin as an adhesion assistant improved intrinsically can be attained.

[0010] Therefore, this invention has the glass temperature Tg which exceeds 35 degrees C by case as a material gelable in addition to the poly alkyl (METO) acrylate P of carboxyl group non-**, has polymerization degree and average grain size of 0.05-500 micrometers exceeding 400, and is methyl methacrylate and formula I:R-COOH. The inside of I[type and R are a radical. :

[0011]

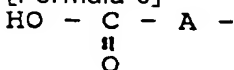
[Formula 5]



[0012] They are whether it means (however, R1 expresses hydrogen or methyl) and a radical. :

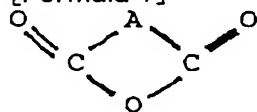
[0013]

[Formula 6]



[0014] (— however, the double bond which A has 2-12 carbon atoms, and is in an alpha position to a carboxyl group — even if few, the hydrocarbon group which has one is expressed —) — at least one carboxyl group content monomer shown by] to express, and/or formula IA: [0015]

[Formula 7]

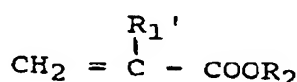


IA

[0016] The copolymer CP which comes out and is formed from 0.1 – 10 % of the weight (as opposed to all monomers) of anhydrides shown in 2.5 – 10 % of the weight [of one or more polyamide resin PAA] combination Depending on the case, to the copolymer CP100 weight section, together with a copolymer, and the organic plasticizer W100 of compatibility – the 1000 weight sections to the inactive bulking agent 700 weight section And it is related with the plastisol system which has the adhesion force improved to the electrophoresis sheet metal on the basis of the poly alkyl (METO) acrylate containing the additive of other daily use by the case.

[0017] as the carboxyl group content monomer of Formula I used by this invention by methyl methacrylate and the case with other monomers which can be made in agreement with the property of a plastisol — an acrylic acid especially a methacrylic acid, a maleic acid, and a fumaric acid — and an itaconic acid is mentioned especially. As a monomer of Formula IA, the maleic-acid anhydride which can form a carboxyl group in the bottom of an operation of water similarly by hydrolysis is mentioned. It is 2**1 % of the weight especially one to 5% of the weight 0.5 to 7.5% of the weight advantageous [the amount of / in the copolymer CP of a carboxyl group content monomer / ** / 0.1 to 10% of the weight] by definition. When it can be made in agreement [as a comonomer] with a predetermined value of standard with the carboxyl group content monomer of MMA and Formula I, or Formula IA in relation to Tg in addition, the comonomer concerned for which others are used — acrylic ester is corresponded to this, and in this case, generally 0 – 60% of the weight of a content usually has especially (30**5) 2 – 50 % of the weight within the limits of weight % (related with CP), when [of this monomer] it exists (METO). Generally this is Formula II. : [0018]

[Formula 8]



II

[0019] It is shown by [R1' expresses hydrogen or methyl among a formula, and R2 expresses the alkyl group or cycloalkyl radical which has 1-8 pieces especially by the case 1-12 carbon atoms which may be branched chains-like], and R1' and R2 should not express methyl simultaneously in this case. For example, butyl acrylate, butyl methacrylate, and ethylhexyl methacrylate are mentioned. The unit HM which Copolymer CP contains nitrogen in addition by the case, contains hydroxyl, or contains an alkoxyl group and in which a polymerization is possible can usually be advantageously contained in 0.1 – 3% of the weight of a content 0.05 to 5% of the weight to Copolymer CP. These belong to the hydroxyalkyl substitute ester of the monomer of the kind of nitrogen content vinyl heterocycle which has 6 member rings with 5 member rings advantageously and/or an acrylic acid, and a methacrylic acid, alkoxy alkylation ester and amino alkylation ester, or an amide.

[0020] As a nitrogen-heterocycle monomer HM, vinyl imidazole, a vinyl lactam, vinylcarbazole, and the thing from the class of vinylpyridine are mentioned especially.

[0021] The example in the case of attaching no [of the imidazole compound of these monomers] limit N-vinyl imidazole (called a vinyl-1-imidazole), An N-vinyl-methyl-2-imidazole, an N-vinyl-ethyl-2-imidazole, An N-vinyl-phenyl-2-imidazole, the N-vinyl-dimethyl -2, 4-imidazole, They are N-vinyl-benzimidazole N-vinyl imidazoline (called vinyl-1-imidazoline), N-vinyl-methyl-2-imidazoline, N-vinyl-phenyl-2-imidazoline, and a vinyl-2-imidazole.

[0022] The compound:N-vinyl pyrrolidone especially following as an example of the monomer

guided from a lactam, An N-vinyl methyl-5-pyrrolidone, an N-vinyl methyl-3-pyrrolidone, An N-vinyl ethyl-5-pyrrolidone, an N-vinyl dimethyl-5-5-pyrrolidone, An N-vinyl phenyl-5-pyrrolidone, N-allyl compound pyrrolidone, N-vinyl thio pyrrolidone, N-vinyl piperidone, N-vinyl diethyl -6, 6-piperidone, N-vinyl caprolactam, an N-vinyl methyl-7-caprolactam, an N-vinyl ethyl-7-caprolactam, N-vinyl dimethyl -7, 7-caprolactam, an N-allyl compound-caprolactam, and N-vinyl KAPURI lactam are mentioned.

[0023] :N-vinylcarbazole, N-allyl compound carbazole, N-butenyl carbazole, an N-hexenyl carbazole, and N-(methyl-1-ethylene) carbazole are especially mentioned to the monomer guided from a carbazole.

[0024] Furthermore, hydroxy substitute or alkoxy substitute alkyl ester:2-hydroxyethyl (METO) acrylate of the following acrylic acid (METO), Hydroxypropyl (METO) acrylate, 2-methoxy ethyl (METO) acrylate, 2-ethoxyethyl (METO) acrylate, 2-butoxy ethyl (METO) acrylate, 2-(2-butoxyethoxy) ethyl methacrylate, 2-(ethoxy ethoxy) ethyl (METO) acrylate, 4-hydroxy butyl (METO) acrylate, 2-[2-(2-ethoxy-ethoxy) ethoxy] ethyl (METO) acrylate, 3-methoxy butyl-1-(METO) acrylate, 2-alkoxy-methylethyl (METO) acrylate, and 2-HEKISO oxy-ethyl (METO) acrylate are mentioned.

[0025] Furthermore, the amine substitute alkyl ester of the following acrylic acid (METO) is mentioned.

[0026] 2-dimethylaminoethyl (METO) acrylate, 2-diethylaminoethyl (METO) acrylate, 3-dimethylamino -2, 2-dimethyl propyl-1-(METO) acrylate, 3-dimethylamino -2, 2-dimethyl propyl-1-(METO) acrylate, 2-morpholino ethyl (METO) acrylate, 2-t-butylamino ethyl (METO) acrylate, 3-(dimethyl-amino) propyl (METO) acrylate, 2-(dimethylamino ethoxyethyl) (METO) acrylate.

[0027] As an example of representation of acrylamide, for example, the :N-methyl (METO) acrylamide to which the following monomer is mentioned, (METO) N-dimethylaminoethyl-(METO) acrylamide, N-dimethylaminopropyl (METO) acrylamide, N-isopropyl (METO) acrylamide, N-t-butyl (METO) acrylamide, N-isobutyl (METO) acrylamide, N-DESHIRU (METO) acrylamide, N-cyclohexyl (METO) acrylamide, N-[3-(dimethylamino)-2 and 2-dimethyl propyl]-methacrylamide, N-dodecyl (METO) acrylamide, N-[3-dimethylaminopropyl] (METO) acrylamide, N-[2-hydroxy-ethyl] (METO) acrylamide.

[0028] general -- the molecular weight Mw of Copolymer CP -- 100000-500000 -- it is within the limits of 150000-300000dalton advantageously. (H. It measures by Encyclopedia of Polymer [besides F.Mark] Science and Engineering, the 2nd edition, ten volumes, 1-18, and J.Wiley 1987) .

[0029] manufacture of Polymer CP -- the very thing -- it is carried out by an emulsion polymerization or the suspension polymerization by the well-known method (H. Rauch-Puntigam, Th.Voelker, Acryl-und Methacrylverbindungen, Springer Verlag 1968 reference). When performing an emulsion polymerization, it can be advantageously processed by the emulsion flowing method or the monomer flowing method, and the whole quantity or some of some water, initiator, and emulsifier are beforehand inserted in in this case. Grain size is controllable by the amount of the emulsifier which was inserted in advantageously in the case of this method. As an emulsifier, an anionic detergent and a nonionic surfactant can be used especially. The amount of emulsifiers generally used does not exceed 1 (as opposed to a polymer) % of the weight.

[0030] As an initiator, a redox system, for example, bis-RUFITO-APS-iron, or an azo initiator can also be used by the emulsion polymerization with a compound in ordinary use, for example, a peroxy-acid compound, for example, a hydrogen peroxide, and ammonium pel OKISHIJI sulfate (APS). Generally the amount of an initiator is 0.005 - 0.5 % of the weight to a polymer.

[0031] It depends for polymerization temperature on an initiator within fixed limits. Thus, when using APS, it is advantageously processed within the limits of 60-90 degrees C. When using a redox system, the polymerization of the case of a low temperature, for example, at least the 30 degrees C, can be carried out. With a continuation polymerization, it can be processed also by the method of batch polymerization. In this case, the whole quantity or a part of monomer is beforehand inserted in together with all assistants, and a polymerization is started using a redox initiator. In this case, a monomer-water-ratio must suit the heat of reaction to generate. A problem is not generated, when 50% of emulsion is manufactured so that the one half where a

compound is cooled and a monomer remains may be added together with an assistant after the one half of a monomer and an assistant is first emulsified in the whole quantity of water, and then a polymerization is generally started at a room temperature and a reaction is performed.

[0032] acquisition of the polymer in a solid form -- the very thing -- spray drying, freeze drying, or precipitate can perform by the well-known method. It is advantageous to make a large unit paste mutually by the time of desiccation of each latex particle by the case (partial vitrification). 5-200micro can be taken as a standard value of the condensed unit.

[0033] The polymer CP used by this invention can be manufactured also by the method of pearl polymerization. In this case, a dispersant in ordinary use and an iron pot (under the activity of ordinary pressure or a pressure) in ordinary use can be used (refer to Georg Thieme-Verlag after Houben-Weyl, the 4th edition, a XIV volume, 406 pages, and 1053 page). Since it is a better source, the pearl polymerization object which has a particle diameter for less than 100micro clearly is desirable.

[0034] Furthermore, the copolymer CP used by this invention is the West Germany country patent No. 2722752 or United States Patent 4th also as a heart-husks-polymer. 199 It can be manufactured depending on a No. 486 description. In this case, a heart polymer and a husks polymer are in the weight ratio of 3:1-1:3 advantageously.

[0035] In principle, Monomer HM is also suitable also for manufacture of a heart-husks-polymer again by Formula I or the predetermined monomer of IA, methyl methacrylate, acrylic ester MA, and the case.

[0036] In this case, even if there is little heart, generally it is almost mainly advantageously formed especially from MMA in the remaining amount of Monomer HM to 97.5**0.5 % of the weight 80% of the weight from Formula I or the monomer of IA to 2 - 3 % of the weight at least 96% of the weight (as opposed to husks), for example. With MMA, the charge of a core material is especially 2 - 3% of the weight of a content similarly about Formula I or the monomer of IA, however contains the monomer of Formula II especially to 60 % of the weight in 50**10% of the weight (as opposed to the charge of a core material) of a content. For example, butyl (METO) acrylate is mentioned.

[0037] Formation of the copolymer CP which consists of a charge of a core material and a husks material is obtained by the fixed art by the the very thing well-known method in the case of an emulsion polymerization. In this case, in the first processing phase, the polymerization of the monomer which forms the charge of a core material is carried out in an emulsion. If the monomer of a first stage story finishes carrying out a polymerization intrinsically, the monomer component of a husks material will be added by the emulsion polymer under the conditions that formation of a new particle is avoided. The polymer produced on the second stage story by this is arranged around the charge of a core material. The more the amount of emulsifiers decreases, the more grain size has effect done by selection of the suitable amount of emulsifiers in the semantics that a particle becomes large. A particle diameter may be within the limits of 0.05-5 micrometers.

[0038] In the polymerization first stage story which the charge of a core material produces, anion nature, cation nature or a nonionic emulsifier, for example, sodium lauryl sulfate, alkyl benzole sulfonate, the oxy-ethylation product of the alkylated phenol, or 0.01 - 1 % of the weight (as opposed to the aqueous phase) of neutralization sulfone substitution products of said compound is used. A polymerization is advantageously caused using a water-soluble radical formation agent, for example, potassium persulfate, ammonium persulfate, or a hydrogen peroxide at the temperature between 60-100 degrees C. or [that an additional emulsifier is hardly used in a second stage story although an initiator may newly be added before initiation of a polymerization second stage story] -- or it is not used at all.

[0039] since it shifts to the obtained powder which dried 30 - 60% of dispersion liquid mostly -- dispersion liquid -- the very thing -- a well-known method -- it is -- the inside of a flat container -- or desiccation of the thin phase on a roller -- or spray drying dries. the spray drying of dispersion liquid -- the very thing -- it can be carried out by the well-known method. In large-scale industry, the so-called spray tower where the dispersion liquid by which the fuel spray is usually carried out by direct current flow through together with hot blast from a top to

facing down is used. Dispersion liquid disperse using the punched disc in which the fuel spray is carried out by one or some nozzles or which rotates promptly advantageously. The heat caused has advantageously 100–250 degrees C of temperature of 150–250 degrees C. for the property of the emulsion-polymerization object which carried out spray drying -- the outlet temperature, i.e., the dried powder particle, of air -- the leg of a spray tower -- or airstream and temperature which is separated are important in a cyclone separator. or [that an emulsion-polymerization object sinters this temperature as much as possible] -- or it is lower than temperature which is fused. In many cases, the outlet temperature of 50–90 degrees C is suitable.

[0040] In the case of fixed airstream, outlet temperature is adjusted by change of the amount of dispersion liquid by which the internal fuel spray is continuously carried out per time basis.

[0041] The copolymer CP acquired by the spray drying of polymer dispersion liquid has the first grain size within the limits of 0.1–5 micrometers. Ullmanns Encyclopaedieder techn. Chemie [] -- measurement; particle size distribution can be measured by the 4th edition, five volumes, and 725–752 pages by extinction measurement of the suspension of the underwater particle which flows through the measurement cel of a measuring instrument ("Kratel Partoskop F" of Kratel and Gottingen **). Although the condensation of the first particle performed for 1 second produces the aggregate of 5–100-micrometer particle within the limits, this [its] is simultaneously usable within the limits of this invention.

[0042] :copolymer CP-I to which the following is especially mentioned as a suitable embodiment of Copolymer CP : The plastisol which carried out spray drying of the emulsion-polymerization object which consists of 98 % of the weight of MMA, and the itaconic-acid 2 weight section : Copolymer CP-II plasticized using 2 % of the weight of JIISO nonyl phthalate : The heart-husks-polymer which has the heart which consists of 48 % of the weight of MMA; [50 % of the weight of butyl methacrylate,] The husks which consist of 98 % of the weight of 2 % of the weight [of itaconic acids]; MMA; The same heart as 2 % of the weight copolymer CP-III:CP-II of itaconic acids, Heart-husks-polymer copolymer CP-IV which has the husks which consist of 100 % of the weight of MMA : The heart-husks-polymer which has the heart which consists of 47.5 % of the weight of MMA; [50 % of the weight of butyl methacrylate,] A 2.5 % of the weight of methacrylic acids, the husks which consist of 97.5 % of the weight of MMA, and the 2.5 % of the weight comparison of methacrylic acids sake, for example, :polymer VE-I which can adopt the following The emulsion-polymerization object which consists of 100 % of the weight of MMA (product PLEXIGUM(trademark registration) M 914 of Roehm)

Copolymer VE-II Emulsion-polymerization object copolymer VE-III which consists of 98 % of the weight of MMA, and 2 % of the weight of N-vinyl imidazoles The polyamide resin (the poly amino amide or poly amino imidazoline) PAA used by heart-husks-polymer polyamide resin PAA this invention which has all the constituents of 74 % of the weight of MMA, 21 % of the weight of butyl methacrylate, and 1 % of the weight of N-vinyl imidazoles is the thing of the conventional technology (refer to [Prior art]). Condensation with the chain-like dicarboxylic acid, diamine, or polyamine on the basis of natural unsaturated fatty acid is mainly used for the manufacture method. A polymerization product is mentioned although it has monochrome or the natural Pori unsaturated fatty acid, especially 18 natural C atoms as most important example of representation of dicarboxylic acid. An oleic acid, linolic acid, and a linolenic acid are used especially as raw material. The addition reaction to the dimer of this kind of unsaturated fatty acid touches the catalyst on the basis of clay or the acid clay, and is performed at 200–270 degrees C in favor of the bottom of existence of an alkali-metal salt or an alkaline-earth-metal salt, and the formation of partial dehydration and isomerization cause it in this case. It results in an oxidation stability poly amino amide especially by contact hydrogenation (the West Germany country patent No. 1134666, the West Germany country patent No. 1134667, the West Germany country patent application disclosure No. 1280852, 1443938, the West Germany country patent announcement No. 1443968 description).

[0043] Generally condensation is. It is carried out at the temperature of about 200–250 degrees C using the polyamine which has the structure expression of $H_2N-(CH_2)_x-[NH-(CH_2)_x]_y-NH_2$ (however, x is 2–6 and y is 0–3). In the case of the predetermined practice of the polyamide resin PAA used by this invention, the fatty acid of polymer nature is advantageously changed at

the temperature described above with polyalkylene polyamine, for example, diethylenetriamine, or triethylenetetramine, and the poly amino amide which mainly has an isolation amino group in this case is obtained. When carried out across 280 degrees C -- about 280 degrees C temperature requirement, the poly amino imidazoline which can be similarly used within the limits of this invention is formed in the bottom of dehydration and a ring closure from the poly amino amide.

As a standard value to the value of standard of the poly amino amide which can be used advantageously, the viscosity (75 degrees C) of 300 -- 900mPa.s and the amine value of 340--410 are mentioned. For example, a product VERSAMID(registered trademark) 125 (700--900mPa.s / 75 degrees C; amine values 345--410) and a product VERSAMID(registered trademark) 140 (300--600mPa.s / 75 degrees C; amine values 370--410), and two products of Schering are mentioned. [0044] The poly amino imidazoline which has the amine value of the viscosity of 40--500mPa.s or 200 -- 400mPa.s and 320--400, or 470--510 is marketed under EUREDUR(registered trademark) 350 or the trademark of EUREDUR (registered trademark)370 (product of Schering).

Furthermore, the poly amino amide which can be used by the same manufacturer's this invention is offered under the trademark of EURETEK (registered trademark) (for example, EURETEK505 (registered trademark)).

[0045] Although the poly amino amide PPA can be applied on the front face which should be covered with the class of adhesion assistant using a plastisol, these are advantageously used by Copolymer CP, a plasticizer, and the case in mixture with the plastisol component of other daily use.

[0046] in order to use the plastisol system by this invention in a plastisol -- the very thing -- it is the amount of daily use of the well-known plasticizer W to said compound, for example, a plasticizer in ordinary use, for example, phthalic ester, other adipate and/or sebacic-acid ester, chloroparaffin, trialkyl phosphate, aliphatic series or Al aliphatic series polyester, and other polymer nature plasticizers, for example, urea *****, are contained for a PAMA plastisol (to however, PVC plastisol). (H. K the [Felger, / Kunststoff-Handbuch] the increase of Encyclopedia of Polymer[besides 1 / 1C volume, Hanser-Verlag1985, and H.F.Mark] Science and Engineering supplementary-winding 568- refer to inside of 647-page and J.Wiley 1989) . Selection of a suitable plasticizer may be quoted also from the publication of the West Germany country patent No. 2543542 description. Advantageously, in the case of the storage time which passed through three weeks at 30 degrees C of a ready-made plastisol, viscosity 10 times the value of an outlet, the plasticizer which produces viscosity lifting especially in 5 times as many price reduction as this, or plasticizer mixture corresponds.

[0047] Especially being mentioned are di-isodecyl phthalate, diethyl hexyl phthalate, G C7-C11-n-alkyl phthalate, dioctyl phthalate, tricresyl phosphate, dibenzyl toluene (product of LIPINOL (registered trademark) T and Huels), and benzyl octyl phthalate.

[0048] As already described above, to the copolymer 100 weight section, a plasticizer is the content of the 5 -- 200 weight section, and is especially been [a plasticizer / it] adapted and used for the rheology-demand in the case of spreading of a plastisol. Furthermore, a plastisol still more nearly usually contains the organic bulking agent of the amount to the 700 weight sections. For example, it precipitates as a calcium carbonate (choke), titanium oxide, a calcium oxide, and an effective additive in rheology, and the covered choke and the silicic acid further manufactured by the case by the CHIKISOTO rope-ized agent, for example, a thermal decomposition method, are mentioned. a plastisol -- with a service condition -- in addition -- the very thing -- a well-known assistant, for example, an adhesion assistant, a wetting agent, a stabilizing agent, a flowing agent, and a fermentation agent can be contained in 0 -- 5% of the weight (as opposed to a plastisol) of a content.

[0049] For example, tartaric-acid calcium is mentioned as a flowing agent.

[0050] Mixing of the component for the plastisol by this invention is performed on the manufacture principle target of a plastisol using various mixers. However, selection of; with advantageous planet mold mixer which rotates gradually, high-speed mixing equipment or Di Sol Bar, level turbo mixer, and 3 roller mills as the experience by the PVC plastisol and the PAMA plastisol, however viscosity has effect done by the plastisol manufactured. The poly amino amide PAA can be advantageously used with the mixture in a plastisol as an adhesion assistant. (H.

Encyclopedia of Polymer Science and Engineering besides F. Mark the 2nd edition, 17 volumes, 365-866, J. Wiley 1989 reference). Mixing is performed until homogenization of a plastisol material causes.

[0051] A plastisol material is gelable in 30 - 2 minutes with the thickness of 1-5mm, and the temperature of 100-200 degrees C.

[0052] As the method of application for the coat of the activity metal part of a plastisol, it sprays in now and law, for example, the slime spraying method, is advantageous. In this case, processing of the plastisol is usually carried out through an air loess spraying pistol using high voltage (about 300-400 bars). Especially, after electric dipping coating of the body and desiccation are usually performed in the activity range of important automobile manufacture / undershirt seal (underseal), it is processed so that a plastisol may be applied through an air loess spraying pistol. heat hardening -- usually -- the residence time (being dependent on temperature) of daily use in heating **** (an air circulation furnace or radiator) -- 10 - 35 minutes -- and 120-190 degrees C is advantageously performed within the limits of 140-180 degrees C. The electrophoretic coating of a metal substrate is indicated variously (refer to the West Germany country patent application disclosure No. 2751498, 2753861, 2732736, 2733188, and a 2833786 description).

[0053]

[Effect] The plastisol system by this invention which contains the carboxyl group content copolymer CP together with the poly amino amide PA shows the good adhesion force which can be said remarkably to a surprising thing to fitness especially to electrophoresis sheet metal to a metallic substrate.

[0054] This invention is explained in full detail per following example.

[0055]

[Example]

a) Formula and activity 1. of a plastisol system As the product using copolymer system CP-I by which formula spray drying was carried out Exist. On 25 % of the weight (product of Roehm GmbH PLEX(registered trademark)4944F) of emulsion-polymerization objects which consist of 98 % of the weight of MMA, and 2 % of the weight of itaconic acids, 30 % of the weight (product SANCTICIZER(registered trademark) 261 of Monsanto) of benzyl octyl phthalate, a calcium carbonate (Ulmer Fuellstoff-Werke --) 7906 Brow SHUTAIN, product OMYA BS30 weight section. And the poly amino amide (product VERSAMID(registered trademark) 125 of Schering) 1.5 weight section of the viscosity of whenever [middle / in which it has viscosity 700 - 900 mPa-s, and the amine value of 345-370 at 75 degrees C] is added through a roller mill at once at a room temperature.

[0056] The plastisol with which it filled up as a result arises.

[0057] A plastisol system is applied with a conventional method, and it burns for 30 minutes for 10 minutes at 140 degrees C by 180 degrees C, and is made to adhere under the printing conditions over for 10 minutes also to the griddle which is glossy similarly to the sheet metal (PPG) which carried out the under coat in electrophoresis at 180 degrees C.

[0058] In the formula which is in agreement generally like the aforementioned formula, it can be used for an equally good result at 75 degrees C by the poly amino imidazoline (product VERSAMID140 of Schering (registered trademark)) which has the viscosity of 300 - 600mPa.s, and the amine value of 370-410, having.

[0059] It has a good result similarly and is the product of Roehm. PLEX (registered trademark) 6621-0 can also be used.

[0060] 2. Add [in the heart-husks-polymer 25 weight section which consists of 98 % of the weight of MMA, and 2 % of the weight of itaconic acids into the formula heart using copolymer CP-II into 48 % of the weight of MMA, 50 % of the weight of butyl methacrylate, 2 % of the weight of itaconic acids, and husks] the phosphoric-acid dioctyl 30 weight section, the calcium-carbonate (product OMYA BS) 30 weight section, and the poly amino imidazoline (product of Schering EURETEK 505) 1.5 weight section through a roller mill at once at a room temperature.

[0061] The plastisol with which it filled up as a result arises.

[0062] This is applied with a conventional method and it bakes [180 degrees C / for 10

minutes] to electrophoresis sheet metal for 30 minutes for 30 minutes at 120 degrees C by 140 degrees C. The result related with adhesion force was summarized into the 1st table.

[0063] The following copolymer system as well as the aforementioned formula was expressed.

[0064] 3. The formula heart-husks-polymer 25 weight section using copolymer CP-III. Below husks; that consists of the same heart as CP-II and 100 % of the weight of MMA is [CP-II and] the same (see the result related with adhesion force the 1st table).

[0065] 4. 47.5 % of the weight of formulas MMA using copolymer CP-IV, 50 % of the weight of butyl methacrylate, the heart that consists of 2.5 % of the weight of methacrylic acids, and 97.5 % of the weight of MMA -- since -- 2.5 % of the weight of heart-husks-polymer 25 weight section; methacrylic acids which have the becoming husks, and the following -- CP-II -- the same (see the result related with adhesion force the 1st table) .

[0066] The result of having used CP-II in Example 2, completely same comparison product VE-I of a formula and VE-II, and VE-III for the 1st following table was indicated.

[0067]

[A table 1]

第 1 表

重合体CPもしくは VEからなるプラスチック	ポリアミド樹脂含量 PAA %で	焼付け条件 10', 180° 電気泳動薄板 (PPG)	焼付け条件 30', 140° 電気泳動薄板 (PPG)
VE - I	なし 1.5 3.0	○* ○ ○	○ ○ ○
CP - I	なし 1.5	○ +	○ +
VE - III	なし 1.5	○ ○	○ ○
CP - II	なし 1.5	○ +	○ +
CP - III	なし 1.5	○ +	○ +
CP - IV	1.5	+	+
VE - II	なし 1.5 3.0	○ ○ ○	○ ○ ○

* ○ = 付着力なし
+ = 十分な付着力

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-279539

(43) 公開日 平成5年(1993)10月26日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 33/12	L J D	7921-4J		
51/00	L K S	7142-4J		
// (C 0 8 L 33/12				
77: 00)				

審査請求 未請求 請求項の数4(全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平4-246404	(71) 出願人	390009128
(22) 出願日	平成4年(1992)9月16日		レーム ゲゼルシャフト ミット ベシユ レンクテル ハフツング ドイツ連邦共和国ダルムシュタット キル シエンアレー 17-21
(31) 優先権主張番号	P 4 1 3 0 8 3 4 . 4	(72) 発明者	ヨアヒム ビュクセ
(32) 優先日	1991年9月17日		ドイツ連邦共和国 トレプフル ケテラー シュトラッセ 13
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(72) 発明者	ペーター クヴィス
			ドイツ連邦共和国 ダルムシュタット プ ファンミュラーヴェーク 26
		(74) 代理人	弁理士 矢野 敏雄 (外2名)
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気泳動薄板に対して改善された付着力を有するプラスチック系

(57) 【要約】

【目的】 電気泳動により被覆された、場合により光沢のある鉄薄板に対するプラスチックの付着力を改善する。

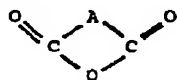
【構成】 ゲル化可能な材料として、メチルメタクリレートならびに式 I :

R-COOH

I

で示される少なくとも1つのカルボキシル基含有単量体および/または式 I A :

【化1】



IA

で示される無水物から形成される共重合体 CP が、ポリアミド樹脂と組合せて一緒に、共重合体と相溶性の有機可塑剤および場合により不活性充填剤ならびに他の常用の添加剤を含有する。

1

【特許請求の範囲】

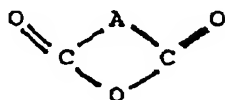
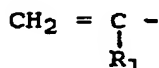
【請求項1】 ポリアルキル(メト)アクリレートを基礎とする電気泳動薄板に対して改善された付着力を有するプラスチック系において、ゲル化可能な材料として、35℃を上回るガラス化温度T_gを有し、400を上回る重合度および0.05~50.0μmの平均粒度を有し、メチルメタクリレートならびに式I:



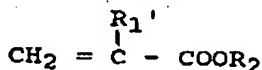
I

【式中、Rは基:

【化1】



で示される無水物0.1~10重量% (全単量体に対して) から形成される共重合体CPが、1つまたは複数のポリアミド樹脂PAA2.5~10重量%との組合せで、共重合体CP100重量部に対して、共重合体と相溶性の有機可塑剤W100~1000重量部と一緒に、および場合によっては不活性の充填剤700重量部まで、ならびに場合によっては他の常用の添加剤を含有することを特徴とする、電気泳動薄板に対して改善された※



【式中、R₁'は水素またはメチルを表わし、R₂'は炭素原子1~12個、殊に1~8個を有するアルキル基またはシクロアルキル基を表わし、但し、これらは分子鎖状でないかまたは分子鎖状であってもよく、但しR₁'及びR₂'は同時にメチルを表わすべきではない】で示される単量体を2~50重量% (全重合体CPに対して) の含量で含有する、請求項1または2記載のプラスチック系。

【請求項4】 共重合体CPが芯-殻-重合体として形成されている、請求項1から3までのいずれか1項記載のプラスチック系。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、特に電気泳動薄板に対して改善された付着力を有するポリアルキルメタクリレートを基礎とするプラスチック系 (所謂PMMA-プラスチック) に関する。

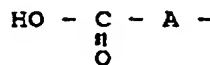
【0002】

【従来の技術】 久しく、ポリ塩化ビニル(PVC)からなる被覆および被膜は市場で、その多面的適用性および

2

* (但し、R₁は水素またはメチルを表わす) を表わすか、または基:

【化2】



(但し、Aは炭素原子2~12個を有し、カルボキシル基に対してα位にある二重結合少なくとも1つを有する炭化水素基を表わす) を表わす] で示される少なくとも1つのカルボキシル基含有単量体および/または式IA:

【化3】

IA

※付着力を有するプラスチック系。

【請求項2】 式Iの単量体がアクリル酸、メタクリル酸およびイタコン酸からなる群から選択されている、請求項1記載のプラスチック系。

【請求項3】 共重合体CPがメチルメタクリレートおよび式IまたはIAの単量体以外に、更に式II:

【化4】

II

その良好な使用の性質に依り傑出した役割を演じてきた。可塑剤中のPVC粉末、所謂プラスチック (大抵安定化剤および場合により顔料の添加下で) の分散液は、大規模に、特に熱浸漬法における被覆のため、例えば金属の腐食防止のため、織物および皮革製品の仕上げのため、発泡材料、接着剤等のために使用されている (Sarvetnik, Plastisols and Organosols, Van Nostrand, ニューヨーク, 1972; W. BeckerおよびD. Braun Kunststoff-Handbuch (新版) 2/2巻, 1077頁以降, Hanser Verlag 1986参照)。西ドイツ国特許出願公開第2654871号明細書の記載から、付着助剤として、A) 三元重合された脂肪酸と高重合された脂肪酸(X)の高い含量を有する、重合された脂肪酸混合物およびB) ポリアルキレンポリアミンの過剰量とから製造され、イミダゾリン含分(Y)を有する縮合生成物を、プラスチック配合物に対して0.5~5重量%の割合で添加し、かつ90℃以下の温度で焼付け、但しXまたはYの

値の1つが40%の限界を下回る場合には、もう1つの成分の値が明白な効果の達成のため少なくとも40+Z（この場合Zは40までの小さい数値の差である）であるが、しかし有利に40+2Zであるべきであることを特徴とする、PVC-プラスチックを基礎とする材料のための被覆および接着化合物の製造法は、公知である。

【0003】西ドイツ国特許出願公開第2642514号明細書は、西ドイツ国特許出願公開第2654871号明細書による方法の他の態様を記載している。それによれば、付着助剤として

A) 化合物100g当たり0.1~1.4のアゾメチン基を有するシッフ塩基および/または

B) 化合物100g当たり0.1~1.4のエナミン基を有するエナミンが単独または混合物で、ポリ塩化ビニル配合物に対して0.1~4.0重量%の量で使用され、かつ付加的に

C) エポキシ樹脂がA、B、Cの混合物に対して20~80重量%使用されている。

【0004】早期には、PVCが他の材料によって置き換えられる傾向が目立っていた。しかし、全てのこの種の努力にも拘らず、実際には、PVC生成物にありがちな品質の著しい低下を受け入れざるを得なかった。

【0005】いくつかの分野、例えば金属の被覆において、ポリ(メト)アクリレートを経基礎とするプラスチックは、成果を収めて地歩を固めることができた(所謂PAMAプラスチック、西ドイツ国特許第2543542号、同第3139090号明細書、もしくは米国特許第4558084号、西ドイツ国特許第2722752号、同第2454235号明細書参照)。米国特許第4558084号明細書には、メチルメタクリレートとイタコン酸もしくはイタコン酸無水物とからなる共重合体を基礎とするプラスチックが記載され、電気泳動的に前処理された金属表面上の十分な付着力が証明されている。

【0006】早期には、一部に乳化重合体もしくは霧状重合体として、一部に懸濁重合体として使用される純粋ポリメチルメタクリレート(PMMA)が使用されるPAMAプラスチックを基礎とする、底部被覆が提唱された(西ドイツ国特許第3903669号明細書)。

【0007】特に電気泳動的に被覆された鉄薄板に対するゲル化後のPVCプラスチックの付着力は、久しく公知のように付着助剤としてポリアミド樹脂(ポリアミノアミド)を使用することにより著しく改善されることができる(西ドイツ国特許出願公開第2512366号、同第2654871号、同第2642514号明細書、Ullmann's Encyclopaedie der Techn. Chemie, 第4版、12巻、552~555、Chemie社 1976、D. E. F. Lloyd, Polyamide Resins, Reinhold, ニューヨーク; Vieweg-Kreke 50

ler, Kunststoff-Handbuch V I巻, Polyamide 387~392, Hanser 1966参照)。光沢のある鉄薄板に対して比較しうる付着力が生じないという現象を理解するには、この発明は本質的でなければならない。従って、付着力改善の根拠は一面ではPVCの反応(この場合、例えばHCl分離が公知である)の際に、他面では電気泳動下塗りの極性の基との反応の際に求められる。特に金属性表面の付着力の問題はPAMA-プラスチックの場合にも生じる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】従って、この種類のプラスチックの付着力を改善するという課題が課された。確かに一面でPVC、およびもう一面でPAMAの構造および反応性に関してのそれ程重要な差異に対して、同時の挙動は著しく限られた範囲内でのみ期待された。従って、ポリアミド樹脂の付着補助作用がPVCとの特殊な相互作用に帰因する場合には、決してこのことからPAMAの場合に相応する効果に対する見込みが得られない。実際、実験的な試験は、PVCの場合に著しく効果的であると判明したポリアミノアミドの使用によって、常法によりPAMAプラスチックに使用される重合体粉末の場合には少しも電気泳動薄板に対する付着改善が達成されなかったことが、判明した。

【0009】

【課題を解決するための手段】驚くべきことに、プラスチックのポリ(メト)アクリレート成分がカルボキシル基によって官能化された場合には、付着助剤としてポリアミド樹脂を有するPAMAを基礎とするプラスチックにも電気泳動的に前処理された金属表面に対する本質的に改善された付着力が達成されることができると判明した。

【0010】従って本発明は、場合によりカルボキシル基不含のポリアルキル(メト)アクリレートP以外に、ゲル化可能な材料として、35℃を上回るガラス化温度Tgを有し、400を上回る重合度および0.05~500μmの平均粒度を有し、メチルメタクリレートならびに式I:

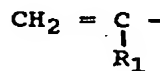
R-COOH

I

【式中、Rは基:

【0011】

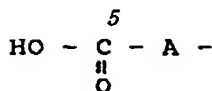
【化5】



【0012】(但し、R₁は水素またはメチルを表わす)を表わすか、または基:

【0013】

【化6】



【0014】(但し、Aは炭素原子2~12個を有し、カルボキシル基に対してα位にある二重結合少なくとも*



【0016】で示される無水物0.1~10重量%(全単量体に対して)から形成される共重合体CPが、1つまたは複数のポリアミド樹脂PAA2.5~10重量%との組合せで、共重合体CP100重量部に対して、共重合体と相溶性の有機可塑性剤W100~1000重量部と一緒に、および場合によっては不活性の充填剤700重量部まで、ならびに場合によっては他の常用の添加剤を含有する、ポリアルキル(メト)アクリレートを基礎とする、電気泳動薄板に対して改善された付着力を有するプラスチック系に関する。

【0017】本発明によりメチルメタクリレートおよび場合によりプラスチックの性質と一致させることができる他の単量体とともに使用される、式Iのカルボキシル基含有単量体として、アクリル酸、特にメタクリル酸、マレイン酸、フマル酸および特にイタコン酸が挙げられる。式IAの単量体としては、水の作用下に加水分解に※

*1つを有する炭化水素基を表わす)を表わす]で示される少なくとも1つのカルボキシル基含有単量体、および/または式IA:

【0015】

【化7】

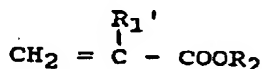
IA

※よって同様にカルボキシル基も形成することができるマレイン酸無水物が挙げられる。定義によりカルボキシル基含有単量体の共重合体CP中の含分は、0.1~10重量%、有利に0.5~7.5重量%、殊に1~5重量%、特に2±1重量%である。MMAおよび式Iもしくは式IAのカルボキシル基含有単量体とともにモノマーとして、例えばTgに関連して所定の規格値と一致させることができる場合には、なお他の使用される当該モノマー、殊に(メト)アクリル酸エステルがこれに該当し、この場合この単量体の通常0~60重量%の含量は、存在する場合には、一般に2~50重量%、殊に(30±5)重量%(CPに関して)の範囲内にある。

これは一般に式II:

【0018】

【化8】



II

【0019】[式中、R₁'は水素またはメチルを表わし、R₂'は場合により分枝鎖状であってもよい炭素原子1~12個、殊に1~8個を有するアルキル基またはシクロアルキル基を表わす]で示され、この場合R₁'およびR₂'は同時にメチルをあらわすべきではない。例えばブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、エチルヘキシルメタクリレートが挙げられる。場合により共重合体CPは、なお窒素を含有するか、またはヒドロキシル基を含有するか、もしくはアルコキシ基を含有する重合可能な単位HMを、共重合体CPに対して通常0.05~5重量%、有利に0.1~3重量%の含量で含有することができる。これらは有利に、有利に5員環とともに6員環を有する窒素含有ビニル複素環の類の単量体、および/またはアクリル酸およびメタクリル酸のヒドロキシアルキル置換エステル、アルコキシアルキル置換エステル、およびアミノアルキル置換エステルまたはアミドに属する。

【0020】窒素-複素環単量体HMとして、殊にビニルイミダゾール、ビニルラクタム、ビニルカルバゾールおよびビニルピリジンの種類からのものが挙げられる。

【0021】これらの単量体のイミダゾール化合物の何

40 の制限も付さない場合の例は、N-ビニルイミダゾール(ビニル-1-イミダゾールとも呼ばれる)、N-ビニル-メチル-2-イミダゾール、N-ビニル-エチル-2-イミダゾール、N-ビニル-フェニル-2-イミダゾール、N-ビニル-ジメチル-2,4-イミダゾール、N-ビニル-ベンズイミダゾール、N-ビニルイミダゾリン(ビニル-1-イミダゾリンとも呼ばれる)、N-ビニル-メチル-2-イミダゾリン、N-ビニル-フェニル-2-イミダゾリンおよびビニル-2-イミダゾールである。

40 【0022】ラクタムから誘導される単量体の例として、殊に次のような化合物:N-ビニルピロリドン、N-ビニルメチル-5-ピロリドン、N-ビニルメチル-3-ピロリドン、N-ビニルエチル-5-ピロリドン、N-ビニルジメチル-5-5-ピロリドン、N-ビニルフェニル-5-ピロリドン、N-アリルピロリドン、N-ビニルチオピロリドン、N-ビニルピペリドン、N-ビニルジエチル-6,6-ピペリドン、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルメチル-7-カプロラクタム、N-ビニルエチル-7-カプロラクタム、N-ビニルジメチル-7,7-カプロラクタム、N-アリル-カプロ

ラクタム、N-ビニルカブリラクタムが挙げられる。

【0023】カルバゾールから誘導される単量体には殊に：N-ビニルカルバゾール、N-アリルカルバゾール、N-ブチルカルバゾール、N-ヘキセニルカルバゾールおよびN-(メチル-1-エチレン)カルバゾールが挙げられる。

【0024】更に、次の(メト)アクリル酸のヒドロキシ置換もしくはアルコキシ置換アルキルエステル：2-ヒドロキシエチル(メト)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メト)アクリレート、2-メトキシエチル(メト)アクリレート、2-エトキシエチル(メト)アクリレート、2-ブトキシエチル(メト)アクリレート、2-(2-ブトキシエトキシ)エチルメタクリレート、2-(エトキシエチルオキシ)エチル(メト)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メト)アクリレート、2-[2-(2-エトキシ-エトキシ)エトキシ]エチル(メト)アクリレート、3-メトキシブチル-1-(メト)アクリレート、2-アルコキシ-メチルエチル(メト)アクリレート、2-ヘキソキシエチル(メト)アクリレートが挙げられる。

【0025】更に、次の(メト)アクリル酸のアミン置換アルキルエステルが挙げられる。

【0026】2-ジメチルアミノエチル(メト)アクリレート、2-ジエチルアミノエチル(メト)アクリレート、3-ジメチルアミノ-2, 2-ジメチルプロピル-1-(メト)アクリレート、3-ジメチルアミノ-2, 2-ジメチルプロピル-1-(メト)アクリレート、2-モルフォリノエチル(メト)アクリレート、2-*t*-ブチルアミノエチル(メト)アクリレート、3-(ジメチル-アミノ)プロピル(メト)アクリレート、2-(ジメチルアミノエトキシエチル)(メト)アクリレート。

【0027】(メト)アクリルアミドの代表例として、例えば次の単量体が挙げられる：N-メチル(メト)アクリルアミド、N-ジメチルアミノエチル(メト)アクリルアミド、N-ジメチルアミノプロピル(メト)アクリルアミド、N-イソプロピル(メト)アクリルアミド、N-*t*-ブチル(メト)アクリルアミド、N-イソブチル(メト)アクリルアミド、N-デシル(メト)アクリルアミド、N-シクロヘキシル(メト)アクリルアミド、N-[3-(ジメチルアミノ)-2, 2-ジメチルプロピル]-メタクリルアミド、N-ドデシル(メト)アクリルアミド、N-[3-ジメチルアミノプロピル](メト)アクリルアミド、N-[2-ヒドロキシエチル](メト)アクリルアミド。

【0028】一般に共重合体CPの分子量Mwは100000~500000、有利に150000~300000ダルトンの範囲内である。(H. F. Mark他、Encyclopedia of Polymer Science and Engineering、第2

版、10巻、1~18、J. Wiley 1987により測定)。

【0029】重合体CPの製造は、自体公知の方法により、例えば乳化重合または懸濁重合によって行なわれる(H. Rauch-Puntigam, Th. Voelker, Acryl-und Methacrylverbindungen, Springer Verlag 1968参照)。乳化重合を行なう場合には、有利に乳濁液流入法または単量体流入法により処理されることができ、この場合水の一部ならびに開始剤および乳化剤の全量または一部は予め装入される。粒度はこの方法の場合有利に装入された乳化剤の量によって制御されることができる。乳化剤として、殊に陰イオン性界面活性剤および非イオン性界面活性剤が使用できる。一般に使用される乳化剤量は、(重合体に対して)1重量%を超えない。

【0030】開始剤として、乳化重合で常用の化合物、例えば過酸化合物、例えば過酸化水素、アンモニウムペルオキシジスルフェート(APS)とともに、レドックス系、例えばビスルフィト-APS-鉄、もしくはアゾ開始剤も使用されることができる。開始剤の量は、一般に重合体に対して0.005~0.5重量%である。

【0031】重合温度は、一定の範囲内で開始剤に依存する。このようにAPSを使用する場合には有利に60~90℃の範囲内で処理される。レドックス系を使用する場合には、低い温度の場合、例えば30℃でも重合されることができる。連続重合とともに、バッチ重合の方法によっても処理されることができる。この場合単量体の全量もしくは一部は、全ての助剤と一緒に予め装入され、かつ重合はレドックス開始剤を用いて開始される。この場合単量体-水-比は、発生する反応熱に適合しなければならない。一般に、まず単量体および助剤の半分が水の全量中で乳化され、次に室温で重合が開始され、かつ反応が行なわれた後、配合物が冷却され、および単量体の残留する半分が助剤と一緒に添加されるように、50%の乳濁液が製造される場合には、問題は発生しない。

【0032】固体の形での重合体の取得は、自体公知の方法で噴霧乾燥、冷凍乾燥または沈殿によって行なうことができる。場合によっては、個々のラテックス粒子を乾燥の際により大きい単位に互いに接着させること(部分的ガラス化)は、有利である。凝集された単位の標準値としては、5~200μを取ることができる。

【0033】本発明により使用される重合体CPは、バール重合の方法によっても製造されることができる。この場合には、常用の分散剤および常用の釜(常圧または圧力の使用下)を使用することができる(Houben-Weyl、第4版、XIV巻、406頁以降、および1053頁以降、Georg Thieme-Verlag参照)。より良好な源であるため、明らかに100

μ 未満を粒子直径を有するパール重合体が好ましい。

【0034】更に、本発明により使用される共重合体CPは、芯一般重合体としても西ドイツ特許第2722752号、もしくは米国特許第4199486号明細書に依存して製造されることができる。この場合芯重合体および殻重合体は有利に3:1~1:3の重量比にある。

【0035】原則的に、式IもしくはIAの所定の単量体およびメチルメタクリレートならびに(メト)アクリル酸エステルMAおよび場合によりまた単量体HMも、芯一般重合体の製造にも適当である。

【0036】この場合、芯は一般に殆ど主にMMAから、例えば少なくとも80重量%、有利に少なくとも96重量%(殻に対して)、殊に97.5±0.5重量%まで、かつ式IもしくはIAの単量体から2~3重量%までおよび単量体HMからの残りの量で形成される。芯材料は、MMAとともに式IもしくはIAの単量体を同様に2~3重量%の含量で、しかし特に式IIの単量体を60重量%まで、殊に50±10重量%(芯材料に対して)の含量で含有する。例えばブチル(メト)アクリレートが挙げられる。

【0037】芯材料と殻材料とからなる共重合体CPの形成は、自体公知方法で一定の処理方法によって乳化重合の際に得られる。この場合芯材料を形成する単量体は乳濁液中で第一処理段階において重合される。第一段階の単量体が本質的に重合し終わったら、殻材料の単量体成分は、新規粒子の形成が回避されるという条件下で乳濁重合体に添加される。これによって第二段階で生じた重合体は芯材料の回りに配置される。乳化剤量が少なくなればなる程、粒子が大きくなるという意味で、粒度は適当な乳化剤量の選択によって影響を及ぼされる。粒子直径は例えば0.05~5 μ mの範囲内にあってよい。

【0038】芯材料が生じる重合第一段階において、陰イオン性、陽イオン性または非イオン性乳化剤、例えばナトリウムラウリルスルフェート、アルキルベンゾールスルホネート、アルキル化されたフェノールのオキシエチル化生成物または前記化合物の中和スルホン置換生成物0.01~1重量%(水相に対して)が使用される。重合は有利に60~100℃の間の温度で水溶性ラジカル形成剤、例えば過硫酸カリウムまたは過硫酸アンモニウムまたは過酸化水素を用いて惹起される。重合第二段階の開始前に、新たに開始剤が添加されてよいが、しかし付加的な乳化剤は第二段階においては殆ど使用されないかまたは全く使用されない。

【0039】得られた、大抵30~60%の分散液を乾燥した粉末に移行するため、分散液は自体公知の方法で、平たい容器中かまたはローラー上での薄相の乾燥によってかまたは、噴霧乾燥によって乾燥される。分散液の噴霧乾燥は自体公知の方法で行なわれることができる。大規模工業では、通常直流で噴霧される分散液が上

から下向きに熱風と一緒に貫流される所謂噴霧塔が使用される。分散液は1つまたは数個のノズルによって噴霧されるか、または有利に迅速に回転する穿孔した円盤を用いて飛散される。惹起される熱気は100~250℃、有利に150~250℃の温度を有する。噴霧乾燥した乳化重合体の性質にとって、空気の出出口温度、即ち乾燥された粉末粒子が噴霧塔の脚部でかまたはサイクロン分離器中で空気流と分離されるような温度が重要である。この温度は、できるだけ乳化重合体が焼結するかまたは溶解するような温度よりも低い。多くの場合には、50~90℃の出出口温度が好適である。

【0040】出出口温度は、一定の空気流の場合、時間単位当たり連続的に内部噴霧される分散液の量の変化によって調節される。

【0041】重合体分散液の噴霧乾燥によって取得される共重合体CPは0.1~5 μ mの範囲内の第一粒度を有する。(Ullmanns Encyclopaedieder techn. Chemie 第4版、5巻、725~752頁により測定;粒度分布は、測定器(Kratel社、ゲッチンゲン、の“Kratel Partoskop F”)の測定セルを通して流れる水中での粒子の懸濁液の吸光測定によって測定されることができる。1秒間行なわれる第一粒子の凝集は、5~100 μ mの粒子範囲内の凝集物を生じるが、しかしこれは同時に本発明の範囲内で使用可能である。

【0042】共重合体CPの特に好適な実施態様として、以下が挙げられる:

共重合体CP-I : MMA 98重量%とイタコン酸

2重量部とからなる乳化重合体を噴霧乾燥した

40 プラスチゾル : ジイソノニルフタレート2重量%を用いて可塑化する

共重合体CP-II : MMA 48重量%からなる芯を有する芯一般重合体;ブチルメタクリレート50重量%、イタコン酸2重量%;MMA 98重量%からなる殻;イタコン酸2重量%

共重合体CP-III : CP-IIと同様の芯、MMA 100重量%からなる殻を有する芯一般重合体

共重合体CP-IV : MMA 47.5重量%からなる芯を有する芯一般重合体;ブチルメタクリレート50重量%、メタクリル酸2.5重量%、MMA 97.5重量%からなる殻、メタクリル酸2.5重量%

比較のため、例えば次のものを採用することができる:

重合体VE-I MMA 100重量%からなる乳化重合体(Roehm社の製品PLEXIGUM(商標登録)M 914)

共重合体VE-II MMA 98重量%とN-ビニルイミダゾール2重量%とからなる乳化重合体

共重合体VE-III MMA 74重量%、ブチルメタクリレート21重量%、N-ビニルイミダゾール1重量%

50 %の全組成物を有する芯一般重合体

ポリアミド樹脂PAA

本発明により使用されるポリアミド樹脂(ポリアミノアミドもしくはポリアミノイミダゾリン)PAAは、従来技術のものである(〔従来の技術〕参照)。製造方法は、主に天然の不飽和脂肪酸を基礎とする分子鎖状ジカルボン酸とジアミンもしくはポリアミンとの縮合を使用する。ジカルボン酸の最も重要な代表例として天然のモノまたはポリ不飽和脂肪酸、特にC原子18個を有するものの重合生成物が挙げられる。特に原材料として使用されるのは、油酸、リノール酸およびリノレン酸である。この種の不飽和脂肪酸の、例えば一量体への付加反応は、粘土または酸性白土を基礎とする触媒に接して、およびアルカリ金属塩もしくはアルカリ土類金属塩の存在下に有利に200~270℃で実行され、この場合部分的脱水化および異性化が惹起する。接触水素添加によって特に酸化安定性ポリアミノアミドに至る(西ドイツ国特許第1134666号、西ドイツ国特許第1134667号、西ドイツ国特許出願公開第1280852号、同第1443938号、西ドイツ国特許公告第1443968号明細書)。

【0043】縮合は、一般に $H_2N-(CH_2)_x-[NH-(CH_2)_y]_y-NH_2$

(但し、xは2~6であり、およびyは0~3である)の構造式を有するポリアミンを用いて約200~250℃の温度で行なわれる。本発明により使用されるポリアミド樹脂PAAの所定の実施方法の場合には、有利に重合体性の脂肪酸がポリアルキレンポリアミン、例えばジエチレントリアミンまたはトリエチレントラミンと、前記された温度で変換され、この場合主に遊離アミノ基を有するポリアミノアミドが得られる。280℃~約280℃の温度範囲を越えて行なわれる場合には、脱水および閉環下にポリアミノアミドから、同様に本発明の範囲内で使用されることができるポリアミノイミダゾリンが形成される。有利に使用できるポリアミノアミドの規格値に対する標準値として、300~900mPa.sの粘度(75℃)および340~410のアミン値が挙げられる。例えば製品VERSAMID(登録商標)125(700~900mPa.s/75℃;アミン値345~410)および製品VERSAMID(登録商標)140(300~600mPa.s/75℃;アミン値370~410)、Schering社の二製品が挙げられる。

【0044】40~500mPa.sもしくは200~400mPa.sの粘度および320~400もしくは470~510のアミン値を有するポリアミノイミダゾリンはEUREDUR(登録商標)350もしくはEUREDUR(登録商標)370の商標下で市販されている(Schering社の製品)。更に同一製造者の、本発明により使用できるポリアミノアミドはEURETEK(登録商標)の商標下(例えばEURETEK(登

録商標)505)で提供されている。

【0045】ポリアミノアミドPPAは付着助剤の種類によりプラスチックを用いて被覆されるべき表面上に塗布されることができ、有利にはこれらは共重合体CP、可塑剤と場合により他の常用のプラスチック成分との混合物中で使用される。

【0046】本発明によるプラスチック系は、プラスチック中で使用するため自体公知の可塑剤Wを前記化合物に常用の量で、例えばPAMAプラスチック(しかしPVCプラスチックにも)にとって常用の可塑剤、例えばフタル酸エステル、その他にアジピン酸エステルおよび/またはセバシン酸エステル、塩化パラフィン、トリアルキルホスフェート、脂肪族またはアル脂肪族ポリエステルならびに他の重合体性可塑剤、例えば尿柔軟樹脂を含有する。(H. K. Feiger, Kunststoff-Handbuch 第1/1C巻, Hanser-Verlag 1985ならびにH. F. Mark他, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 増補巻568~647頁, J. Wiley 1989中参照)。適当な可塑剤の選択は西ドイツ国特許第2543542号明細書の記載からも引用されてよい。有利に、既製のプラスチックの30℃で3週間を経た貯蔵期間の場合に、出口粘度の10倍の値、特に5倍の値下で粘度上昇を生じる可塑剤もしくは可塑剤混合物が該当する。

【0047】特に挙げられるのは、ジイソデシルフタレート、ジエチルヘキシルフタレート、ジ-C₇-C₁₁-n-アルキルフタレート、ジオクチルフタレート、トリクレシルホスフェート、ジベンジルトルエン(LIPINOL(登録商標)T, Huels社の製品)およびベンジロクチルフタレートである。

【0048】既に前記されたように可塑剤は共重合体100重量部に対して5~200重量部の含量で、特にプラスチックの塗布の際の流動学的要求に適應して使用される。更にプラスチックは、なお通常700重量部までの量の有機充填剤を含有する。例えば炭酸カルシウム(チョーク)、酸化チタン、酸化カルシウム、流動学的に有効な添加剤として沈澱し、かつ被覆したチョーク、更に場合によりチキソトロピー化剤、例えば熱分解法により製造されたケイ酸が挙げられる。プラスチックは使用条件付でなお自体公知の助剤、例えば付着助剤、湿潤剤、安定化剤、流展剤、発酵剤を0~5重量%(プラスチックに対して)の含量で含有することができる。

【0049】例えば酒石酸カルシウムが流展剤として挙げられる。

【0050】プラスチックの製造

原理的に、本発明によるプラスチックのための成分の混合は種々の混合器を用いて行なわれる。しかしPVCプラスチックおよびPAMAプラスチックでの経験のとおり、緩徐に回転する遊星型ミキサー、高速混合装置もし

くはディソルバー、水平ターボミキサーおよび3本ローラーミルが有利である；但し粘度の選択は製造されるプラスチックに影響を及ぼされる。ポリアミノアミドPAは付着助剤として、しかし有利にプラスチック中の混合物で使用されることができる。(H. F. Mark 他, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering 第2版, 17巻, 365~866, J. Wiley 1989参照)。混合は、プラスチック材料の均質化が惹起するまで、行なわれる。

【0051】プラスチック材料は1~5mmの層厚、100~200℃の温度で30~2分間でゲル化されることができる。

【0052】プラスチックの使用

金属部分の被覆のための塗布方法として、現今では吹付け法、例えば泥状物吹付け法が有利である。この場合プラスチックは通常高圧(約300~400バール)を用いてエアレス吹付けピストルを介して加工処理される。特に重要な自動車製造/アンダーシール(unders eal)の使用範囲においては通常、車体の電気浸漬塗工および乾燥の行なわれた後、プラスチックがエアレス吹付けピストルを介して塗布されるように処理される。加熱硬化は通常、加熱溶炉(空気循環炉または放熱器)中で常用の滞留時間(温度に依存して)で10~35分および120~190℃、有利に140~180℃の範囲内で行なわれる。金属基板の電気泳動被覆はさまざまに記載されている(西ドイツ国特許出願公開第2751498号、同第2753861号、同第2732736号、同第2733188号、同第2833786号明細書参照)。

【0053】

【効果】本発明による、ポリアミノアミドPAと一緒にカルボキシル基含有共重合体CPを含有するプラスチック系は、金属性の基板に対して、特に電気泳動被覆板に対して、驚くべきことに良好な、著しく良好とまで言える付着力を示す。

【0054】次の例につき本発明を詳説する。

【0055】

【実施例】

a) プラスチック系の処方および使用

1. 共重合体系CP-Iを用いた処方

噴霧乾燥された生成物として存在する、MMA98重量%とイタコン酸2重量%とからなる乳化重合体(Roehm GmbHの製品 PLEX(登録商標)4944F)25重量%にベンジロキチルフタレート(Monsanto社の製品 SANCTICIZER(登録商標)261)30重量%、炭酸カルシウム(Ulmer Fuellstoff-Werke社、7906 プラウシュタイン、製品 OMYA BS)30重量部、および75℃で粘度700~900mPa·sおよび34

5~370のアミン値を有する中程度の粘度のポリアミノアミド(Schering社の製品 VERSAMID(登録商標)125)1.5重量部を、室温で一度にローラーミルを介して添加する。

【0056】この結果充填されたプラスチックが生じる。

【0057】プラスチック系を常法により塗布し、かつ180℃で10分間に亘つてもしくは140℃で30分間に亘って焼付けし、電気泳動的に下塗りした薄板(PPG社)に対して、180℃で10分間に亘る焼付け条件下で、同様に光沢のある鉄板に対しても付着させる。

【0058】前記の処方と同様に、概して一致する処方の場合75℃で300~600mPa·sの粘度および370~410のアミン値を有するポリアミノイミダゾリン(Schering社の製品 VERSAMID(登録商標)140)も同等に良好な結果を有して使用されることができる。

【0059】同様に良好な結果を有して、Roehm社の製品 PLEX(登録商標)6621-0も使用されることができる。

【0060】2. 共重合体CP-IIを用いた処方
芯中にMMA48重量%、ブチルメタクリレート50重量%とイタコン酸2重量%および殻中にMMA98重量%とイタコン酸2重量%とからなる芯-殻-重合体25重量部に、リン酸ジオクチル30重量部、炭酸カルシウム(製品 OMYA BS)30重量部およびポリアミノイミダゾリン(Schering社の製品 EURETEK 505)1.5重量部を室温で一度にローラーミルを介して添加する。

【0061】この結果充填されたプラスチックが生じる。

【0062】これを常法により塗布し、

180℃で10分間に亘って

140℃で30分間に亘って

120℃で30分間に亘って

電気泳動被覆板に対して焼付ける。付着力に関する結果を第1表中にまとめた。

【0063】前記の処方と同様に次の共重合体系も表わした。

【0064】3. 共重合体CP-IIIを用いた処方
芯-殻-重合体25重量部。CP-IIと同様の芯、MMA100重量%からなる殻；以下はCP-IIと同様(付着力に関する結果は、第1表参照)。

【0065】4. 共重合体CP-IVを用いた処方
MMA47.5重量%、ブチルメタクリレート50重量%、メタクリル酸2.5重量%からなる芯、MMA97.5重量%、からなる殻を有する芯-殻-重合体25重量部；メタクリル酸2.5重量%、以下はCP-IIと同様(付着力に関する結果は、第1表参照)。

【0066】次の第1表に、例2中のCP-IIと全く

同様の処方の比較生成物VE-I、VE-II、および
VE-IIIを用いた結果を記載した。

[0067]
[表1]

第1表

重合体CPもしくは VEからなるプラスチック	ポリアミド樹脂含量 PAA %で	焼付け条件 10' 180° 電気泳動薄板 (PPG)	焼付け条件 30' 140° 電気泳動薄板 (PPG)
VE-I	なし 1.5 3.0	O* O O	O O O
CP-I	なし 1.5	O +	O +
VE-II	なし 1.5	O O	O O
CP-II	なし 1.5	O +	O +
CP-III	なし 1.5	O +	O +
CP-IV	1.5	+	+
VE-V	なし 1.5 3.0	O O O	O O O

* O = 付着力なし
+ = 十分な付着力

フロントページの続き

(72)発明者 スザンヌ シュタインメッツ
ドイツ連邦共和国 グリースハイム シェ
ーネヴァイバーガッセ 46